

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/61433
C07D 307/89		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Dezember 1999 (02.12.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP99/03191	(81) Bestimmungsstaaten: CN, ID, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum:	10. Mai 1999 (10.05.99)	
(30) Prioritätsdaten:		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
198 23 262.4	26. Mai 1998 (26.05.98)	DE
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): HEIDEMANN, Thomas [DE/DE]; Friedrichstrasse 13, D-69469 Weinheim (DE). WANJEK, Herbert [DE/DE]; Kurpfalzstrasse 50, D-67133 Maxdorf (DE).		
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PHTHALIC ANHYDRIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PHTHALSÄUREANHYDRID

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing phthalic anhydride by catalytic vapor-phase oxidation of xylol and/or naphthalene with a gas which contains molecular oxygen, in a fixed bed, at an increased temperature and by means of at least three stacked shell catalysts. A layer comprised of catalytically active metal oxides is deposited on the core of said catalysts, said core being made of supporting material. From layer to layer, the catalyst activity increases from the gas inlet side to the gas outlet side. In addition, the activity of the catalysts of the individual layers is adjusted such that the least active catalyst comprises a smaller active mass quantity and optionally more alkali metal as doping, said alkali metal being selected from the group comprised of potassium, rubidium and cesium, than that of the catalyst of the next layer. The catalyst which is situated thereupon and which is more active comprises the same active mass quantity and less alkali metal, as doping or has a greater active mass quantity and optionally less alkali metal as doping than the catalyst of the second layer.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Gasphasenoxidation von Xylol und/oder Naphthalin mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Festbett bei erhöhter Temperatur und mittels mindestens drei in Schichten übereinander angeordneter Schalenkatalysatoren, auf deren Kern aus Trägermaterial eine Schicht aus katalytisch aktiven Metalloxiden aufgebracht ist, wobei die Katalysatoraktivität von Schicht zu Schicht von der Gaseintrittsseite zur Gasaustrittsseite ansteigt und wobei die Aktivität der Katalysatoren der einzelnen Schichten so eingestellt wird, dass der am geringsten aktive Katalysator einen geringeren Aktivmassengehalt und gegebenenfalls zusätzlich mehr Alkalimetall, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kalium, Rubidium und Cäsium, als Dotierung als der Katalysator der nächsten Schicht aufweist und der darauf folgende noch aktiver Katalysator die gleiche Aktivmassenmenge und noch weniger Alkalimetall als Dotierung oder eine größere Aktivmassenmenge und gegebenenfalls weniger Alkalimetall als Dotierung als der Katalysator der zweiten Schicht aufweist.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Ostereich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KR	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

**Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid****Beschreibung**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phthal-säureanhydrid, bei dem die katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin über mindestens 3 Schichten von Katalysatoren zunehmender Aktivität erfolgt und wobei die Zunahme 10 der Aktivität der Schichten in bestimmter Weise bewirkt wird.

Bekanntermaßen wird eine Vielzahl von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden technisch durch die katalytische Gasphasen-oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, den 15 Xylolen, Naphthalin, Toluol oder Durol in Festbettreaktoren, vorzugsweise Rohrbündelreaktoren, hergestellt. Dabei werden beispielsweise Benzoësäure, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäure-anhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Pyromellithsäure-anhydrid gewonnen. Dazu wird im Allgemeinen ein Gemisch aus einem 20 molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, beispielsweise Luft und das zu oxidierende Ausgangsmaterial durch eine Vielzahl in einem Reaktor angeordneter Rohre geleitet, in denen sich eine Schüttung mindestens eines Katalysators befindet. Zur Temperaturregelung sind die Rohre von einem Wärmeträgermedium, beispielsweise einer 25 SalzsSchmelze, umgeben. Trotz dieser Thermostatisierung kann es in der Katalysatorschüttung zur Ausbildung sogenannter "Heißer Flecken" (hot spots) kommen, in denen eine höhere Temperatur herrscht als im übrigen Teil der Katalysatorschüttung. Diese "hot spots" geben Anlaß zu Nebenreaktionen, wie der Total- 30 verbrennung des Ausgangsmaterials oder führen zur Bildung unerwünschter, vom Reaktionsprodukt nicht oder nur mit viel Aufwand abtrennbarer Nebenprodukte, beispielsweise zur Bildung von Phthalid oder Benzoësäure bei der Herstellung von Phthal-säureanhydrid (PSA) aus o-Xylol. Des weiteren verhindert die 35 Ausbildung eines ausgeprägten hot spots eine schnelle Hochfahr-phase, da ab einer bestimmten hot spot-Temperatur der Katalysator irreversibel geschädigt werden kann, so dass die Beladungserhö-hung nur in kleinen Schritten durchführbar ist und sehr sorgfäl-tig kontrolliert werden muß (im weiteren als "Hochfahrphase" 40 bezeichnet).

Zur Abschwächung dieser "hot spots" wurde in der Technik dazu übergegangen, unterschiedlich aktive Katalysatoren schichtweise in der Katalysatorschüttung anzurichten, wobei in der Regel der 45 weniger aktive Katalysator so im Festbett angeordnet ist, dass das Reaktionsgasgemisch mit ihm als erstes in Kontakt kommt, d.h. er liegt in der Schüttung zum Gaseintritt hin, wohingegen sich

der aktiver Katalysator zum Gasaustritt aus der Katalysator-  
schüttung hin befindet (DE-OS 2546268, EP 286 448, DE 2948163, EP  
163 231). Die unterschiedlich aktiven Katalysatoren in der  
Katalysatorschüttung können bei der gleichen Temperatur dem  
Reaktionsgas ausgesetzt werden, es können die beiden Schichten  
aus unterschiedlich aktiven Katalysatoren aber auch auf unter-  
schiedliche Reaktionstemperaturen thermostatisiert mit dem Reak-  
tionsgas in Kontakt gebracht werden (DE-OS 2830765). Nach EP  
163 231 können mehrere der genannten Maßnahmen zur Einstellung  
der beschriebenen Aktivitätsstrukturierung gleichzeitig an-  
gewendet werden. Aus WO 98/00778 ist bekannt, dass der Zusatz  
temporärer Aktivitätsdämpfungsmittel zu einer Verkürzung der  
Hochfahrphase führen kann. Des Weiteren wird in EP 676 400 durch  
Mehrfachstrukturierung bei der Umsetzung von Tetraalkylbenzolen  
zu Pyromellithsäureanhydrid ein positiver Effekt bzgl. Ausbeute  
und Produktreinheit festgestellt, wenn man die Aktivitätsstruktur-  
ierung so vornimmt, dass die Katalysatoraktivität in Strömungs-  
richtung des Gases zunächst zu- und anschließend wieder abnimmt.  
Schließlich wird in EP 99 431 bei der Umsetzung von Butan zu  
Maleinsäureanhydrid beschrieben, dass durch eine Aktivitätsstruk-  
turierung des Katalysatorbettes ein positiver Effekt bzgl. der  
Produktivität dann vorliegt, wenn die Katalysatoraktivität in  
Strömungsrichtung des Gases stufenweise (bzw. im Idealfall konti-  
nuierlich) zunimmt, wobei die Aktivitätsstrukturierung durch eine  
Vielzahl unterschiedlicher Methoden erreicht werden kann, bevor-  
zugt durch Verdünnung mittels Inertmaterial. Durch die stufen-  
weise Aktivitätszunahme kann eine homogener Verteilung der frei-  
werdenden Energie der exothermen Reaktion erreicht werden, so  
dass größere Mengen MSA hergestellt werden können. Da die Reak-  
tion unter Teilumsatz durchgeführt wird, ist die Art und Weise,  
wie die Aktivitätsstrukturierung erreicht wird, nahezu beliebig.  
Diese Lehre ist nicht auf die PSA-Herstellung mittels o-Xylo-  
und/oder Naphthalinoxidation übertragbar, da wie bekannt nur dann  
ein Phthalsäureanhydrid guter Qualität erhalten wird, wenn die  
Reaktion unter Vollumsatz (d.h. > 99,9 % Umsatz bzgl. des einge-  
setzten Eduktes) ausgeführt wird, um Verunreinigungen an stören-  
den farbgebenden Komponenten wie Phthalid bzw. Naphthochion zu  
minimieren und um Verunreinigungen des Abgases durch Rest-Xylo-  
bzw. Rest-Naphthalin zu vermeiden.

40

Trotz der vorgenannten Verbesserungsvorschläge sind lange  
Hochfahrzeiten von 2-8 Wochen oder länger bisher erforderlich.  
"Hochfahrzeit" beschreibt die Zeit, die notwendig ist, um den  
Katalysator auf die gewünschte Endbeladung, nach gängigem Stand  
der Technik 80 g o-Xylo/Nm<sup>3</sup>-Luft oder höher, d.h., die Oxidation  
zum stationären Zustand zu bringen, ohne den Katalysator  
irreversibel zu schädigen. Hierbei ist vor allem darauf zu ach-

ten, dass der hot spot einen gewissen kritischen Wert nicht überschreitet (d.i. üblicherweise 450-480°C), da sonst die PSA-Selektivität, die PSA-Produktqualität sowie die Lebensdauer des Katalysators stark beeinträchtigt werden.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid zu finden, bei dem es durch Auswahlkombination von bestimmter Katalysatorschichtung gelingt, alle gewünschten Parameter wie kurze Hochfahrzeit, hohe Ausbeute und geringe Bildung von Nebenprodukten sowie gute Produktqualität wie einen geringeren Phthalidgehalt, zu vereinen.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Gasphasenoxidation von Xylool und/oder Naphthalin mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Festbett bei erhöhter Temperatur und mittels mindestens drei in Schichten übereinander angeordneter Schalenkatalysatoren, auf deren Kern aus Trägermaterial eine Schicht aus katalytisch aktiven Metallocxiden schaufenförmig aufgebracht ist, bei dem die Katalysatoraktivität von Schicht zu Schicht von der Gaseintrittsseite zur Gasaustrittsseite ansteigt, wobei die Aktivität der Katalysatoren der einzelnen Schichten so eingestellt wird, dass der am geringsten aktive Katalysator eine geringere Aktivmassengehalt und gegebenenfalls zusätzlich mehr Alkalimetall, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kalium, Rubidium und Cäsium, als Dotierung als der Katalysator der nächsten Schicht aufweist und der darauf folgende noch aktiver Katalysator die gleiche Aktivmassenmenge und noch weniger Alkalimetall als Dotierung oder eine größere Aktivmassenmenge und gegebenenfalls weniger Alkalimetall als Dotierung als der Katalysator der zweiten Schicht aufweist, mit der Maßgabe, dass

- a) der am geringsten aktive Katalysator auf nicht porösem Trägermaterial 5 bis 9 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 3 bis 8 Gew.-% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0 bis 3,5 Gew.-% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 bis 0,3 Gew.-% P, 0,1 bis 0,5 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO<sub>2</sub> in Anatiform mit einer BET-Oberfläche (J. Amer. Chem. Soc. Band 60, Seite 309 ff. (1938)) von 18 bis 22 m<sup>2</sup>/g,
- b) der nächst aktiver Katalysator bei sonst gleicher Zusammensetzung wie Katalysator (a) einen um 1 bis 5 Gew.-% (absolut) höheren Aktivmassengehalt hat und der Alkaligehalt um 0 bis 0,25 Gew.-% (absolut) geringer ist und

c) der aktivste Katalysator bei sonst gleicher Zusammensetzung wie (a) einen um 1 bis 5 Gew.-% (absolut) höheren Aktivmassengehalt als für (a) hat und der Alkaligehalt um 0,15 bis 0,4 Gew.-% (absolut) geringer als für (a) ist.

5

Demgemäß hat der Katalysator (a), der der Gaseintrittsseite am nächsten ist, immer eine geringere Menge Aktivmasse (und gegebenenfalls zusätzlich einen die Aktivität mindernden Zusatz von Alkali, insbesondere Cäsium) als der folgende Katalysator (b),  
10 der wiederum eine geringere oder die gleiche Menge Aktivmasse wie der darauffolgende Katalysator (c) haben kann, wobei im Falle der gleichen Menge Aktivmasse der Alkaligehalt größer als der des Katalysators (c) sein muß. Unter der Maßgabe dieser Bedingungen weist der Katalysator (a) nach einer bevorzugten Ausführungsform  
15 einen Aktivmassengehalt von 6 bis 8 Gew.-% auf, enthaltend 4 bis 8 Gew.-% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 0,3 bis 0,5 Gew.-% Cs (berechnet als Cs), jeweils bezogen auf die Aktivmasse, der Katalysator (b) einen Aktivmassengehalt von 8 bis 12 Gew.-%, enthaltend 0,2 bis 0,5 Gew.-% Cs bezogen auf die Aktivmasse und der Katalysator (c)  
20 einen Aktivmassengehalt von 8 bis 12 Gew.-%, enthaltend 0 bis 0,3 Gew.-% Cs bezogen auf die Aktivmasse. Nach der besonders bevorzugten Arbeitsweise hat der Katalysator (a) einen Aktivmassengehalt von 7 bis 8 Gew.-%, enthaltend 6 bis 8 Gew.-% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 0,3 bis 0,4 Gew.-% Cs, jeweils bezogen auf die Aktivmasse, der Katalysator (b) einen Aktivmassengehalt von 9 bis 11 Gew.-%, enthaltend 0,2 bis 0,4 Gew.-% Cs bezogen auf die Aktivmasse und der Katalysator (c) einen Aktivmassengehalt von 9 bis 11 Gew.-%, enthaltend 0,05 bis 0,2 Gew.-% Cs (jeweils berechnet als Cs) bezogen auf die Aktivmasse.

30

Anstelle von gegeneinander abgegrenzten Schichten der verschiedenen Katalysatoren kann auch ein quasi-kontinuierlicher Übergang der Schichten und ein quasi-gleichmässiger Anstieg der Aktivität dadurch bewirkt werden, dass man beim Übergang von  
35 einer Schicht zur nächsten Schicht eine Zone mit einer Vermischung der aufeinander folgenden Katalysatoren vornimmt.

Die für die verschiedenen Schichten verwendeten Katalysatoren (a), (b) und (c) sind an sich bekannt und deren Herstellung und  
40 Zusammensetzung ist vielfach beschrieben. Es handelt sich, kurz dargestellt, bei diesen Katalysatoren in der Regel um sogenannte Schalenkatalysatoren, bei denen die katalytisch aktive Masse üblicherweise schalenförmig auf einem im Allgemeinen unter den Reaktionsbedingungen inerten, nicht porösen Träger  
45 material, wie Quarz (SiO<sub>2</sub>), Porzellan, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Siliciumcarbid, Rutil, Tonerde (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Aluminiumsilikat, Magnesiumsilikat (Steatit), Zirkoniumsilikat oder Cersilikat oder

Mischungen dieser Trägermaterialien aufgebracht ist. Als katalytisch aktiver Bestandteil der katalytisch aktiven Masse dieser Schalenkatalysatoren dient im Allgemeinen neben Titandioxid in Form seiner Anatasmodifikation Vanadiumpentoxid. Des weiteren können in der katalytisch aktiven Masse in geringen Mengen eine Vielzahl anderer oxidischer Verbindungen enthalten sein, die als Promotoren die Aktivität und Selektivität des Katalysators beeinflussen, beispielsweise indem sie seine Aktivität absenken oder erhöhen. Als solche Promotoren seien beispielhaft die Alkalimetalle, insbesondere Lithium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsiumoxid, Thallium-(I)-oxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Eisenoxid, Nickeloxid, Kobaltoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Silberoxid, Kupferoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid, Iridiumoxid, Tantaloxid, Nioboxid, Arsenoxid, Antimonoxid, Cerioxid und Phosphorpentoxid genannt. Als die Aktivität vermindernd und die Selektivität erhöhender Promotor wirken z.B. die Alkalimetalle, wohingegen oxidische Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphorpentoxid, die Aktivität des Katalysators erhöhen, aber dessen Selektivität vermindern.

Zur Herstellung derartiger Schalenkatalysatoren wird nach den Verfahren von DE-A 1642938 und DE-A 1769998 eine wässrige und/oder ein organisches Lösungsmittel enthaltende Lösung oder Suspension der Aktivmassenbestandteile und/oder deren Vorläuferverbindungen, welche im folgenden als "Maische" bezeichnet wird, auf das Trägermaterial in einer beheizten Dragiertrommel bei erhöhter Temperatur aufgesprührt, bis der gewünschte Aktivmassenanteil am Katalysatorgesamtgewicht erreicht ist. Nach DE 2106796 läßt sich die Beschichtung auch in Wirbelbeschichtern durchführen, wie sie z.B. in DE 1280756 angegeben sind. Beim Aufsprühen in der Dragiertrommel sowie beim Beschichten im Wirbelbett treten allerdings hohe Verluste auf, da erhebliche Menge der Maische vernebelt bzw. durch Abrasion Teile der bereits aufbeschichteten Aktivmasse wieder abgerieben und durch das Abgas ausgetragen werden. Da der Aktivmasseanteil am Gesamtkatalysator im Allgemeinen nur eine geringe Abweichung vom Sollwert haben soll, da durch die Menge der aufgebrachten Aktivmasse und damit die Schichtdicke der Schale Aktivität und Selektivität des Katalysators stark beeinflußt werden, muß der Katalysator bei den geschilderten Herstellungsweisen häufig zur Bestimmung der aufgebrachten Aktivmassenmenge abgekühlt, aus der Dragiertrommel bzw. der Wirbelbeschicht entnommen und nachgewogen werden. Wird zuviel Aktivmasse auf dem Katalysatorträger abgeschieden, ist im Allgemeinen eine nachträgliche, schonende Entfernung der zuviel aufgetragenen Aktivmassemengen ohne Beeinträchtigung der Festigkeit der Schale,

insbesondere, ohne Rißbildung in der Katalysatorschale, nicht möglich.

- Um diese Problem abzumildern, wurde in der Technik dazu übergegangen, der Maische organische Binder, bevorzugt Copolymerne, vorteilhaft in Form einer wäßrigen Dispersion, von Vinylacetat/Vinylaurat, Vinylacetat/Acrylat, Styrol/Acrylat, Vinylacetat/Maleat sowie Vinylacetat/Ethylen zuzusetzen, wobei Bindermengen von 10 - 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Maische, eingesetzt wurden (EP 744214). Wird die Maische ohne organische Bindemittel auf den Träger aufgetragen, so sind Beschichtungstemperaturen über 150°C von Vorteil. Bei Zusatz der oben angegebenen Bindemittel liegen die brauchbaren Beschichtungstemperaturen je nach verwendetem Bindemittel zwischen 50 und 450°C (DE 2106796).
- Die aufgetragenen Bindemittel brennen nach dem Einfüllen des Katalysators in den Reaktor und Inbetriebnahme des Reaktors innerhalb kurzer Zeit aus. Der Binderzusatz hat zudem den Vorteil, dass die Aktivmasse gut auf dem Träger haftet, so dass Transport und Einfüllen des Katalysators erleichtert werden.
- Weitere geeignete Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäure-anhydriden sind in WO 98-00778 bzw. EP-A 714700 beschrieben. Die katalytisch aktive Metallocide enthaltende Schicht wird in der Form auf ein Trägermaterial aufgebracht, dass aus einer Lösung und/oder einer Suspension der katalytisch aktiven Metallocide und/oder deren Vorläuferverbindungen, gegebenenfalls in Anwesenheit von Hilfsmitteln für die Katalysatorherstellung zunächst ein Pulver hergestellt wird, das anschließend für die Katalysatorherstellung auf dem Träger, gegebenenfalls nach Konditionierung sowie gegebenenfalls nach Wärmebehandlung zur Erzeugung der katalytisch aktiven Metallocide schalenförmig aufgebracht und der auf diese Weise beschichtete Träger einer Wärmebehandlung zur Erzeugung der katalytisch aktiven Metallocide oder einer Behandlung zur Entfernung flüchtiger Bestandteile unterzogen wird.

Die Bedingungen des Verfahrens zur Herstellung von Phthalsäure-anhydrid aus o-Xylool und/oder Naphthalin sind gleichermaßen literaturbekannt. Insbesondere wird auf eine zusammenfassende Darstellung in K. Towae, W. Enke, R. Jäckh, N. Bhargava "Phthalic Acid and Derivatives" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A. 20, 1992, 181 verwiesen und hiermit Bezug genommen. Abweichend von dem aus der Literaturstelle Bekannten gelingt es mit dem vorliegenden Verfahren, die "Hochfahrzeiten", d.h. die bis zum Erreichen des stationären Zustands erforderlichen Zeiten, auf in der Regel 5 bis 20 Tage zu verkürzen. Anson-

sten gelten für den stationären Betriebszustand der Oxidation die aus dieser Literaturstelle und daneben etwa aus der WO-A 98/37967 bekannten Randbedingungen.

5 Dazu werden zunächst die Katalysatoren in die Reaktionsrohre des Reaktors, die von außen auf die Reaktionstemperatur, beispielsweise mittels Salzschnelzen thermostatisiert sind, gefüllt. Über die so bereitete Katalysatorschüttung wird das Reaktionsgas bei Temperaturen von im Allgemeinen 300 bis 450°C, vorzugsweise 320  
10 bis 420 und besonders bevorzugt von 340 bis 400°C und bei einem Überdruck von im Allgemeinen 0,1 bis 2,5, vorzugsweise von 0,3 bis 1,5 bar mit einer Raumgeschwindigkeit von im Allgemeinen 750 bis 5000 h<sup>-1</sup> geleitet.

15 Das dem Katalysator zugeführte Reaktionsgas wird im Allgemeinen durch Vermischen von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, das außer Sauerstoff noch geeignete Reaktionsmoderatoren und/oder Verdünnungsmittel wie Dampf, Kohlendioxid und/oder Stickstoff enthalten kann, mit dem zu oxidierenden, aromatischen  
20 Kohlenwasserstoff erzeugt, wobei das den molekularen Sauerstoff enthaltende Gas im Allgemeinen 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 50 und besonders bevorzugt 10 bis 30 mol-% Sauerstoff, 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 10 mol-% Wasserdampf sowie 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 1 mol-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff, enthalten  
25 kann. Zur Erzeugung des Reaktionsgases wird das den molekularen Sauerstoff enthaltende Gas im Allgemeinen mit 30 bis 150 g je Nm<sup>3</sup> Gas des zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoffs be- schickt.

30

#### Beispiele

Der in den folgenden Beispielen verwendete Anatas hatte typischerweise folgende Zusammensetzung: Neben TiO<sub>2</sub> 0,18 %Gew.-% S; 0,08 %Gew.-% P; 0,24 %Gew.-% Nb; 0,01 %Gew.-% Na; 0,01 %Gew.-% K; 35 0,004 %Gew.-% Zr; 0,004 %Gew.-% Pb.

#### Beispiel 1: Herstellung des Katalysators I(a)

700 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen mit einem äu-  
40 ßeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wand- stärke von 1,5 mm wurden in einer Dragiertrommel auf 210°C erhitzt und mit einer Suspension aus 400,0 g Anatas mit einer BET-Ober- fläche von 21 m<sup>2</sup>/g, 57,6 g Vanadyloxalat, 14,4 g Antimontrioxid, 3,3 g Ammoniumhydrogenphosphat, 2,60 g Cäsiumsulfat, 618 g Wasser  
45 und 128 g Formamid besprührt, bis das Gewicht der aufgetragenen Schicht 7,1 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators betrug. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive

Masse, also die Katalysatorschale, enthielt 0,2 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 7,5 Gew.-% Vanadium (berechnet als V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 3,2 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 0,40 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und 88,75 Gew.-% Titandioxid.

5

Beispiel 2: Herstellung des Katalysators II (a)

700 Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurde in einer Dragiertrommel auf 210°C erhitzt und mit einer Suspension aus 400,0 g Anatas mit einer BET-Oberfläche von 21 m<sup>2</sup>/g, 57,6 g Vanadyloxalat, 14,4 Antimontrioxid, 3,3 g Ammoniumhydrogenphosphat, 2,28 Cäsiumsulfat, 618 g Wasser und 128 g Formamid besprüht, bis das Gewicht der aufgetragenen Schicht 7,5 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators betrug. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, bestand aus 0,2 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 7,5 Gew.-% Vanadium (berechnet als V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 3,2 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 0,35 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und 88,8 Gew.-% Titandioxid.

Beispiel 3: Herstellung des Katalysators III

700 Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurde in einer Dragiertrommel auf 210°C erhitzt und mit einer Suspension aus 400,0 g Anatas mit einer BET-Oberfläche von 21 m<sup>2</sup>/g, 57,6 g Vanadyloxalat, 14,4 Antimontrioxid, 3,3 g Ammoniumhydrogenphosphat, 2,28 Cäsiumsulfat, 618 g Wasser und 128 g Formamid besprüht, bis das Gewicht der aufgetragenen Schicht 6,8 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators betrug. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, bestand aus 0,2 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 7,5 Gew.-% Vanadium (berechnet als V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 3,2 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 0,35 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und 88,8 Gew.-% Titandioxid.

Beispiel 4: Herstellung des Katalysators IV (b)

700 Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurde in einer Dragiertrommel auf 210°C erhitzt und mit einer Suspension aus 400,0 g Anatas mit einer BET-Oberfläche von 21 m<sup>2</sup>/g, 57,6 g Vanadyloxalat, 14,4 Antimontrioxid, 3,3 g Ammoniumhydrogenphosphat, 2,28 Cäsiumsulfat, 618 g Wasser und 128 g Formamid besprüht, bis das Gewicht der aufgetragenen Schicht 10,5 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators be-

trug. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, bestand aus 0,2 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 7,5 Gew.-% Vanadium (berechnet als V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 3,2 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 0,40 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und 88,75 Gew.-% Titandioxid.

Beispiel 5: Herstellung des Katalysators V (b)

700 Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurde in einer Dragiertrommel auf 210°C erhitzt und mit einer Suspension aus 400,0 g Anatas mit einer BET-Oberfläche von 21 m<sup>2</sup>/g, 57,6 g Vanadyloxalat, 14,4 Antimontrioxid, 3,3 g Ammoniumhydrogenphosphat, 2,28 Cäsiumsulfat, 618 g Wasser und 128 g Formamid besprüht, bis das Gewicht der aufgetragenen Schicht 10,1 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators betrug. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, bestand aus 0,2 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 7,5 Gew.-% Vanadium (berechnet als V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 3,2 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 0,35 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und 88,8 Gew.-% Titandioxid.

Beispiel 6: Herstellung des Katalysator VI

25 700 Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurde in einer Dragiertrommel auf 210°C erhitzt und mit einer Suspension aus 400,0 g Anatas mit einer BET-Oberfläche von 21 m<sup>2</sup>/g, 57,6 g Vanadyloxalat, 14,4 Antimontrioxid, 3,3 g Ammoniumhydrogenphosphat, 2,28 Cäsiumsulfat, 618 g Wasser und 128 g Formamid besprüht, bis das Gewicht der aufgetragenen Schicht 10,6 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators betrug. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, bestand aus 0,2 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 7,5 Gew.-% Vanadium (berechnet als V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 3,2 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 0,30 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und 88,85 Gew.-% Titandioxid.

Beispiel 7: Herstellung des Katalysators VII (c)

40 700 Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurde in einer Dragiertrommel auf 210°C erhitzt und mit einer Suspension aus 400,0 g Anatas mit einer BET-Oberfläche von 21 m<sup>2</sup>/g, 57,6 g Vanadyloxalat, 14,4 Antimontrioxid, 3,3 g Ammoniumhydrogenphosphat, 2,28 Cäsiumsulfat, 618 g Wasser und 128 g Formamid besprüht, bis das Gewicht der aufgetragenen

10

Schicht 10,5 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators betrug. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, bestand aus 0,2 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 7,5 Gew.-% Vanadium (berechnet als V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 3,2 5 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 0,10 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und 89,05 Gew.-% Titandioxid.

Beispiel 8: Herstellung von PSA bei Beladung bis 85 g o-Xylol/Nm<sup>3</sup>-Luft (erfindungsgemäß)

10

1,00 m des Katalysators I(a), 0,60 m des Katalysators IV (b) und 1,30 m des Katalysators VII (c) wurden in ein 3,85 m langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 25 mm eingefüllt. Das Eisenrohr war zur Temperaturregelung von einer Salzsäume 15 umgeben, eine 4 mm Thermohülse mit eingebautem Zugelement diente der Katalysatortemperaturmessung. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 4,0 Nm<sup>3</sup>-Luft mit Beladungen an 98,5 Gew.-%igem o-Xylol von 0 bis 85 g/Nm<sup>3</sup> geleitet. Dabei wurden bei 50-85 o-Xylol/Nm<sup>3</sup> Luft die in Tabelle 1 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten 20 („Ausbeute“ bedeutet das erhaltene PSA in Gewichtsprozent, bezogen auf 100%iges o-Xylol; „Hochfahrzeit“ bedeutet die zur Beladungserhöhung von 0 auf 80 g/nm<sup>3</sup> benötigten Tage).

Beispiel 9: Herstellung von PSA bei Beladungen bis 85 g o-Xylol/Nm<sup>3</sup>-Luft (erfindungsgemäß)

Man verfährt wie im Beispiel 8 beschrieben, mit dem Unterschied, dass die Katalysatoren II(a), V (b) und VII (c) eingesetzt werden.

30

Beispiel 10: Herstellung von PSA bei Beladungen bis 85 g o-Xylol/Nm<sup>3</sup>-Luft (Vergleich)

1,60 m des Katalysators IV (b) und 1,30 m des Katalysators VII 35 (c) wurden in ein 3,85 m langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 25 mm eingefüllt. Das Eisenrohr war zur Temperaturregelung von einer Salzsäume umgeben, eine 4 mm Thermohülse mit eingebautem Zugelement diente der Katalysatortemperaturmessung. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 4,0 Nm<sup>3</sup>-Luft mit 40 Beladungen an 98,5 Gew.-%igem o-Xylol von 0 aussteigend bis etwa 85 g/Nm<sup>3</sup>-Luft geleitet. Dabei wurden bei 50-85 g o-Xylol/Nm<sup>3</sup> Luft die in Tabelle 1 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten („Ausbeute“ bedeutet das erhaltene PSA in Gewichtsprozent, bezogen auf 100%iges o-Xylol, „Hochfahrzeit“ bedeutet die zur Beladungs- 45 erhöhung von 0 auf 80 g/nm<sup>3</sup> benötigten Tage).

## 11

Beispiel 11: Herstellung von PSA bei Beladungen bis 85g o-Xylol/  
Nm<sup>3</sup>-Luft (Vergleich)

2,10 m des Katalysators Ia und 0,80 m des Katalysators VII (c)  
5 wurden in ein 3,85m langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von  
25 mm eingefüllt. Das Eisenrohr war zur Temperaturregelung von  
einer Salzschmelze umgeben, eine 4 mm Thermohülse mit eingebautem  
Zugelement diente der Katalysatortemperaturmessung. Durch das  
Rohr wurden ständig von oben nach unten 4,0 Nm<sup>3</sup>-Luft mit  
10 Beladungen an 98,5 Gew.-%igem o-Xylol von 0 ansteigend bis etwa  
85g/Nm<sup>3</sup>-Luft geleitet. Dabei wurden bei 50-85g o-Xylol/Nm<sup>3</sup> Luft  
die in Tabelle 1 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten („Ausbeute“  
bedeutet das erhaltene PSA in Gewichtsprozent, bezogen auf  
100 %iges o-Xylol; „Hochfahrzeit“ bedeutet die zur Beladungserhö-  
15 hung von 0 auf 80 g/Nm<sup>3</sup> benötigten Tage.

Beispiel 12: Herstellung von PSA bei Beladungen bis 85g o-Xy-  
lol/Nm<sup>3</sup>-Luft (Vergleich)

20 2,10 m eines Katalysators, bestehend aus einem Gemisch aus  
75 Gew.-% des Katalysator IV (b) 25 Gew.-% Steatit (Magnesium-  
silikat) in Form von Ringen (mit einem äußeren Durchmesser von  
8mm, einer Länge von 6mm und einer Wandstärke von 1,5mm) und  
0,80m des Katalysators VII (c) wurden in ein 3,85 m langes Eisen-  
25 rohr mit einer lichten Weite von 25 mm eingefüllt. Das Eisenrohr  
war zur Temperaturregelung von einer Salzschmelze umgeben, eine 4  
mm Thermohülse mit eingebauten Zugelement diente der Katalysator-  
temperaturmessung. Durch das Rohr wurden ständig von oben nach  
unten 4,0Nm<sup>3</sup>-Luft mit Beladungen an 98,5 Gew.-% o-Xylol von 0 bis  
30 85 g/Nm<sup>3</sup>-Luft geleitet. Dabei wurden bei 50-85 g o-Xylol/Nm<sup>3</sup> Luft  
die in Tabelle 1 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten („Ausbeute“  
bedeutet das erhaltene PSA in Gewichtsprozent, bezogen auf  
100 %iges o-Xylol; „Hochfahrzeit“ bedeutet die zur Beladungs-  
erhöhung von 0 auf 80 g/Nm<sup>3</sup> benötigten Tage.

35

Beispiel 13: Herstellung von PSA bei Beladungen bis 85g o-Xy-  
lol/Nm<sup>3</sup>-Luft (Vergleich)

Man verfährt wie unter Beispiel 8 beschrieben, mit dem Unter-  
40 schied, dass als Katalysator III, VI und VII (c) eingesetzt wer-  
den.

Tabelle 1:

	Beispiel: Katalysator- kombination	Salzbad- temperatur (°C)	Hochfahr- zeit	durch- schnitt- liche PSA- Ausbeute während 30d (Gew.-%)	durch- schnittli- cher Phth- alidgehalt im Roh-PSA während 30d (Mol-%)
5					
10	8: I(a), IV (b), VII (c)	380-370	7	111,5	0,10-0,19
15	9:II(a), V(b), VII (c)	370-366	10	113	0,15-0,25
20	10:Ver- gleich IV(b)/VII(c )	365-355	32	112,5	0,05-0,22
25	11: Ver- gleich I(a)/VII(c)	380-370	10	113	0,37-0,58
30	12:Ver- gleich IV(b) + Steatit/VII (c)	375-365	11	113	0,33-0,55
35	13:Ver- gleich III/ VI/VIIc	380-370	Beladung kann auch über einen längerem Zeitraum nicht auf Werte über 40g o-Xy- lol/Nm <sup>3</sup> -Luft erhöht werden	(sieheAn- merkung bei „Hochfahr- zeit“)	(sieheAn- merkung bei „Hochfahr- zeit“)

35

Beispiel 14: Herstellung von PSA bei Beladungen bis 105g o-Xy-  
lol/Nm<sup>3</sup>-Luft (erfindungsgemäß)

Man verfährt wie unter Beispiel 8 beschrieben, mit dem Unter-  
schied, dass durch das Rohr stündlich von oben nach unten 4,0  
Nm<sup>3</sup>-Luft mit Beladungen an 98,5 Gew.-%igem o-Xylol von 85 bis etwa  
105g/Nm<sup>3</sup>-Luft geleitet werden. Dabei wurden bei 95-105g o-Xy-  
lol/Nm<sup>3</sup> Luft die in Tabelle 2 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten  
(„Ausbeute“ bedeutet das erhaltene PSA in Gewichtsprozent,  
bezogen auf 100%iges o-Xylol; „Lasterhöhungszeit“ bedeutet die  
zur Beladungserhöhung von 80 auf 105g/Nm<sup>3</sup> benötigten Tage).

13

Beispiel 15: Herstellung von PSA bei Beladung bis 105g o-Xy-  
lol/Nm<sup>3</sup>-Luft (erfindungsgemäß)

Man verfährt wie unter Beispiel 9 beschrieben, mit dem Unter-  
schied, dass durch das Rohr stündlich von oben nach unten 4,0  
Nm<sup>3</sup>-Luft mit Beladungen an 98,5 Gew.-%igem o-Xylol von 85 bis etwa  
105g/Nm<sup>3</sup>-Luft geleitet werden. Dabei wurden bei 95-105g o-Xy-  
lol/Nm<sup>3</sup> die in Tabelle 2 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten  
(„Ausbeute“ bedeutet das erhaltene PSA in Gewichtsprozent,  
10 bezogen auf 100%iges o-Xylol; „Lasterhöhungszeit“ bedeutet die  
zur Beladungserhöhung von 80 auf 105g/Nm<sup>3</sup> benötigten Tage).

Beispiel 16: Herstellung von PSA bei Beladungen bis 105g o-Xylol/  
Nm<sup>3</sup>-Luft (Vergleich)

15 Man verfährt wie unter Beispiel 11 beschrieben, mit dem Unter-  
schied, dass durch das Rohr stündlich von oben nach unten 4,0  
Nm<sup>3</sup>-Luft mit Beladungen an 98,5 Gew.-%igem o-Xylol von 85 auf etwa  
105g/Nm<sup>3</sup>-Luft geleitet wird. Dabei wurden bei 95-105 g o-Xylol/Nm<sup>3</sup>  
20 Luft die in Tabelle 2 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten  
(„Ausbeute“ bedeutet das erhaltene PSA in Gewichtsprozent,  
bezogen auf 100%iges o-Xylol; „Lasterhöhungszeit“ bedeutet die  
zur Beladungserhöhung von 80 auf 105g/Nm<sup>3</sup> benötigten Tage).

25 Beispiel 17: Herstellung von PSA bei Beladungen bis 105g o-Xy-  
lol/Nm<sup>3</sup>-Luft (Vergleich)

Man verfährt wie unter Beispiel 12 beschrieben, mit dem Unter-  
schied, dass durch das Rohr stündlich von oben nach unten  
30 4,0Nm<sup>3</sup>-Luft mit Beladungen an 98,5 Gew.-%igem o-Xylol von 85 bis  
etwa 105/Nm<sup>3</sup>-Luft geleitet wird. Dabei wurden bei 95-105g o-Xy-  
lol/Nm<sup>3</sup> Luft die in Tabelle 2 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten  
(Ausbeute bedeutet das erhaltene PSA in Gewichtsprozent, bezogen  
auf 100%iges o-Xylol; Lasterhöhungszeit bedeutet die zur  
35 Beladungserhöhung von 80 auf 105g/Nm<sup>3</sup> benötigten Tage).

Tabelle 2:

	Beispiel: Katalysator- kombination	Salzbad- temperatur	Lasterhö- hungszeit	durch- schnitt- liche PSA- Ausbeute während 30d (Gew.-%)	durch- schnitt- liche Phthalidge- halt im Roh-PSA während 30d (Mol-%)
5					
10	14: I(a)/IV(b)/VII(c)	375	13	110	0,14-0,19
15	15: II(a), V(b), VII(c)	366	15	111,5	0,14-0,24
20	16: Vergleich IV (b)/VII (c)	356-353	Beladung kann auch über längeren Zeitraum nicht auf Werte über 90g o-Xylol/Nm <sup>3</sup> -Luft erhöht werden	(siehe Anmerkung bei „Lasterhöhungszeit“)	(siehe Anmerkung bei „Lasterhöhungszeit“)
25	17: Vergleich I(a)/VII(c)	370-366	Beladung könnte zwar auf die gewünschte 105g o-Xylol/Nm <sup>3</sup> -Luft erhöht werden; ab Beladungswerten von 90g/Nm <sup>3</sup> werden aber neben hohen Phthalidwerten signifikante Xylolemengen von 0,1-0,2% im Abgas beobachtet	(siehe Anmerkung bei „Lasterhöhungszeit“)	(siehe Anmerkung bei „Lasterhöhungszeit“)
30					
35					
40					

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch  
5 katalytische Gasphasenoxidation von Xylool und/oder Naphthalin mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Festbett bei erhöhter Temperatur und mittels mindestens drei in Schichten übereinander angeordneter Schalenkatalysatoren, auf deren Kern aus Trägermaterial eine Schicht aus  
10 katalytisch aktiven Metalloxiden aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoraktivität von Schicht zu Schicht von der Gaseintrittsseite zur Gasaustrittsseite ansteigt, wobei die Aktivität der Katalysatoren der einzelnen Schichten so eingestellt wird, dass der am geringsten aktive  
15 Katalysator eine geringere Aktivmassengehalt und gegebenenfalls zusätzlich mehr Alkalimetall, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kalium, Rubidium und Cäsium, als Dotierung als der Katalysator der nächsten Schicht aufweist und der darauf folgende noch aktivere Katalysator die gleiche Aktivmassenmenge und noch weniger Alkalimetall als Dotierung oder eine größere Aktivmassenmenge und gegebenenfalls weniger Alkalimetall als Dotierung als der Katalysator der zweiten Schicht aufweist, mit der Maßgabe, dass  
20  
25 a) der am geringsten aktive Katalysator auf nicht porösem Trägermaterial 5 bis 9 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 3 bis 8 Gew.-% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0 bis 3,5 Gew.-% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 bis 0,3 Gew.-% P, 0,1 bis 0,5 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO<sub>2</sub> in Anataseform mit einer BET-Oberfläche von 30 18 bis 22 m<sup>2</sup>/g,  
35 b) der nächst aktivere Katalysator bei sonst gleicher Zusammensetzung wie Katalysator (a) einen um 1 bis 5 Gew.-% (absolut) höheren Aktivmassengehalt hat und der Alkaligehalt um 0 bis 0,25 Gew.-% (absolut) geringer ist und  
40 c) der aktivste Katalysator bei sonst gleicher Zusammensetzung wie (a) einen um 1 bis 5 Gew.-% (absolut) höheren Aktivmassengehalt als für (a) hat und der Alkaligehalt um 0,15 bis 0,4 Gew.-% (absolut) geringer als für (a) ist.  
45 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Cäsium als Alkalimetall in Mengen von 0,25 bis 0,5 Gew.-% in dem am wenigstenaktiven Katalysator verwendet.

16

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivität der einzelnen Katalysatoren so eingestellt wird, dass der aktivste Katalysator die gleiche oder eine größere Aktivmassenmenge und weniger Alkalimetall als Dotierung als der Katalysator der zweiten Schicht enthält.  
5
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivität der einzelnen Katalysatoren so eingestellt wird, dass der Katalysator der zweiten Schicht eine größere Aktivmassenmenge und weniger Alkalimetall als Dotierung als der Katalysator der ersten Schicht enthält.  
10
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivität der einzelnen Katalysatoren so eingestellt wird, dass der Katalysator der zweiten Schicht die gleiche Aktivmassenmenge und mehr Alkalimetall als Dotierung als der aktivste Katalysator enthält.  
15
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator (a) einen Aktivmassengehalt von 6 bis 8 Gew.-% aufweist, enthaltend 4 bis 8 Gew.-% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 0,3 bis 0,5 Gew.-% Cs (berechnet als Cs), der Katalysator (b) einen Aktivmassengehalt von 8 bis 12 Gew.-% aufweist, enthaltend 0,2 bis 0,5 Gew.-% Cs und dass der Katalysator (c) einen Aktivmassengehalt von 8 bis 12 Gew.-% aufweist, enthaltend 0 bis 0,3 Gew.-% Cs.  
20
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator (a) einen Aktivmassengehalt von 7 bis 8 Gew.-% aufweist, enthaltend 6 bis 8 Gew.-% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 0,3 bis 0,4 Gew.-% Cs, der Katalysator (b) einen Aktivmassengehalt von 9 bis 11 Gew.-% aufweist, enthaltend 0,2 bis 0,4 Gew.-% Cs und dass der Katalysator (c) einen Aktivmassengehalt von 9 bis 11 Gew.-% aufweist, enthaltend 0,05 bis 0,2 Gew.-% Cs.  
30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No  
PCT/EP 99/03191

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C07D307/89

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 539 878 A (NIPPON SHOKUBAI CO. LTD.) 5 May 1993 (1993-05-05) claims; examples	1-7
Y	US 4 046 780 A (NAKANISHI ET. AL.) 6 September 1977 (1977-09-06) column 4, line 3 - line 11; claims; examples	1-7
A	EP 0 522 871 A (NIPPON SHOKUBAI CO. LTD.) 13 January 1993 (1993-01-13) claims; examples	1-7
A	EP 0 744 214 A (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) 27 November 1996 (1996-11-27) claims; examples	1-7

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 September 1999

Date of mailing of the international search report

13/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Helps, I

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/EP 99/03191

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 539878 A 05-05-1993	AU	650796	B	30-06-1994
	AU	2729692	A	29-04-1993
	CZ	282750	B	17-09-1997
	DE	69207552	D	22-02-1996
	DE	69207552	T	05-06-1996
	ES	2084240	T	01-05-1996
	JP	5194467	A	03-08-1993
	KR	133049	B	17-04-1998
	PL	174322	B	31-07-1998
	US	5229527	A	20-07-1993
US 4046780 A 06-09-1977	JP	875759	C	10-08-1977
	JP	51043732	A	14-04-1976
	JP	52004538	B	04-02-1977
EP 522871 A 13-01-1993	AT	116870	T	15-01-1995
	CN	1069263	A,B	24-02-1993
	DE	69201169	D	23-02-1995
	DE	69201169	T	18-05-1995
	ES	2066561	T	01-03-1995
	JP	2654315	B	17-09-1997
	JP	5239047	A	17-09-1993
	JP	9192492	A	29-07-1997
	KR	9509710	B	26-08-1995
	RU	2043784	C	20-09-1995
EP 744214 A 27-11-1996	US	5235071	A	10-08-1993
	DE	19519172	A	28-11-1996
	AT	182087	T	15-07-1999
	DE	59602423	D	19-08-1999
	JP	8318160	A	03-12-1996
	US	5792719	A	11-08-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/03191

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07D307/89

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 539 878 A (NIPPON SHOKUBAI CO. LTD.) 5. Mai 1993 (1993-05-05) Ansprüche; Beispiele	1-7
Y	US 4 046 780 A (NAKANISHI ET. AL.) 6. September 1977 (1977-09-06) Spalte 4, Zeile 3 - Zeile 11; Ansprüche; Beispiele	1-7
A	EP 0 522 871 A (NIPPON SHOKUBAI CO. LTD.) 13. Januar 1993 (1993-01-13) Ansprüche; Beispiele	1-7
A	EP 0 744 214 A (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) 27. November 1996 (1996-11-27) Ansprüche; Beispiele	1-7

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweckhaften erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

1. September 1999

13/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Helps, I

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03191

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 539878	A 05-05-1993	AU	650796 B	30-06-1994
		AU	2729692 A	29-04-1993
		CZ	282750 B	17-09-1997
		DE	69207552 D	22-02-1996
		DE	69207552 T	05-06-1996
		ES	2084240 T	01-05-1996
		JP	5194467 A	03-08-1993
		KR	133049 B	17-04-1998
		PL	174322 B	31-07-1998
		US	5229527 A	20-07-1993
US 4046780	A 06-09-1977	JP	875759 C	10-08-1977
		JP	51043732 A	14-04-1976
		JP	52004538 B	04-02-1977
EP 522871	A 13-01-1993	AT	116870 T	15-01-1995
		CN	1069263 A, B	24-02-1993
		DE	69201169 D	23-02-1995
		DE	69201169 T	18-05-1995
		ES	2066561 T	01-03-1995
		JP	2654315 B	17-09-1997
		JP	5239047 A	17-09-1993
		JP	9192492 A	29-07-1997
		KR	9509710 B	26-08-1995
		RU	2043784 C	20-09-1995
		US	5235071 A	10-08-1993
EP 744214	A 27-11-1996	DE	19519172 A	28-11-1996
		AT	182087 T	15-07-1999
		DE	59602423 D	19-08-1999
		JP	8318160 A	03-12-1996
		US	5792719 A	11-08-1998